Über den Eintritt des Kalkes in das bei metallurgischen Schlacken vorliegende Stoffsystem; ein Beitrag zur Frage der Schlackenreaktionen

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Fliegenschmidt

aus Rahden in Westfalen

Referent:
Prof. E. Diepschlag

Korreferent:
Prof. Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1927

Berlin

Industrieverlag von Hernhaußen Aktiengesellschaft

1927

LEBENSLAUF

Ich bin geboren am 18. Mai 1901 in Rahden i. W. Mein Vater ist der Justizamtmann Heinrich Fliegenschmidt in Bielefeld. Meine Schulzeit verlebte ich in Bielefeld, und zwar besuchte ich drei Jahre lang die Falk-Mittelschule und neun Jahre lang das Realgymnasium zu Bielefeld, das ich Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach halbjähriger praktischer Tätigkeit in einer Bielefelder Maschinenfabrik bezog ich im Herbst 1920 die Technische Hochschule Breslau, zum Studium der Eisenhüttenkunde. Hier legte ich nach neunsemestrigem Studium Ostern 1925 das Diplomexamen ab. Die akademischen Ferien benutzte ich zu weiterer praktischer Tätigkeit in verschiedenen Hüttenwerken. Seit Ablegung meines Diplomexamens bin ich im hiesigen Eisenhüttenmännischen Institut mit der Anfertigung vorliegender Doktorarbeit beschäftigt.

Breslau, im Juli 1927

(gez.) Dipl.-Ing. HANS FLIEGENSCHMIDT

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Über den Eintritt des Kalkes in das bei metallurgischen Schlacken vorliegende Stoffsystem; ein Beitrag zur Frage der Schlackenreaktionen*)

I. Das Verhalten des Kalkes beim Erhitzen.

Der Kalk wird in hüttenmännischen Prozessen in verschiedener Form verwandt. Im Hochofen wird nur Kalkstein (Kalziumkarbonat) eingesetzt. Auch im Stahlofen könnte man bei kaltem Einsatz ohne weiteres den Kalk in Form von Kalkstein einsetzen; man tut das gelegentlich auch[1]), meist jedoch setzt man gebrannten Kalk, um Transportkosten zu sparen.

Das Wesentliche und den verschiedenen Prozessen Gemeinsame ist die Erhitzung des Kalkes. Im Hochofen erfolgt der Temperaturanstieg langsam, in 8 bis 12 Stunden, je nach der Durchsatzzeit, im Stahlofen wesentlich schneller, bei flüssigem Einsatz — zum Beispiel beim Thomasprozeß — sogar in wenigen Minuten. Die erzielten Endtemperaturen betragen in allen Fällen etwa 1600 bis 1700° C.

Wenn der Kalk in Form von Kalkstein vorliegt, wird er beim Erhitzen zunächst gebrannt. Der Vorgang des Brennens beruht auf einer Dissoziation nach der Gleichung:

$$CaCO_3 \gtrless CaO + CO_2 - 42{,}49 \text{ Cal.}$$

Der Dissoziationsgrad steigt mit steigender Temperatur; der Dissoziationsdruck erreicht den Druck von einer Atmosphäre bei einem Teildruck der Kohlensäure von 760 mm Quecksilbersäule bei t = 908 ° C, bei einem Teildruck der Kohlensäure von 1 mm Quecksilbersäule bei t = 587° C[2]).

Je nach dem Kohlensäureteildruck muß also der Kalkstein über eine bestimmte Temperatur hinaus erhitzt werden, damit die Kohlensäure entweicht. Reiner, bei diesen Temperaturen gebrannter Kalk ist weiß, mürbe, amorph und porös. Er ist stark hygroskopisch; beim Zugeben von Wasser entweicht die Luft mit hörbarem Zischen und es erfolgt unter starker Erwärmung die Bildung von gelöschtem Kalk, entsprechend der Gleichung:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15{,}2 \text{ Cal.}^3).$$

Wird CaO höher gebrannt, wird es kristallin, sintert zusammen und wird in der Kälte reaktionsträge: die Bindung von Wasser[3]) und Kohlensäure[4]) erfolgt langsamer. Ganz totbrennen kann man jedoch reinen Kalk nicht: selbst geschmolzen gewesenes CaO zerfällt in Wasser[5]) unter Bildung von $Ca(OH)_2$, allerdings erst nach sehr langer Zeit. Erst beim Vorhandensein von Fremdstoffen (Ton oder anderen) wird er durch Brennen bei hohen Temperaturen „totgebrannt", d. h. gegen Wasser widerstandsfähig[6]).

Der Schmelzpunkt von reinem CaO wird von Hofmann[3]) zu etwa 3000 ° C angegeben; neuere Bestimmungen von Kanolt[7]) ergaben 2570 ° C.

Bei hohen Temperaturen gebrannter, kristallinischer Kalk weist erhebliche Festigkeiten auf im Gegensatz zu dem schwach gebrannten, amorphen, mürben Kalk, und zwar tritt diese Erscheinung nicht nur bei den natürlichen Kalken auf, die immer Verunreinigungen enthalten, sondern auch bei chemisch reinen.

Tammann[8]) hat zur Erklärung solcher Erscheinungen eine Theorie aufgestellt, die im wesentlichen folgendes besagt: die Schwingungsweite der im Kristallgitter schwingenden Moleküle nimmt mit zunehmender Temperatur zu; sie wird bei einer für jede Kristallart eigentümlichen Temperatur so groß, daß die Moleküle ihre Ruhelage verlassen und ihren Platz wechseln können, ohne daß dabei der feste Aggregatzustand in eine andere Zustandsform überzugehen braucht. — Zwei sich berührende Kristalle befinden sich nur dann im Gleichgewicht, wenn kristallographisch gleichwertige Gitternetzebenen zusammenfallen, oder die Berührungsebene eine Zwillingsebene ist, d. h. wenn das Raumgitter in einer ganz bestimmten Weise zum Nachbargitter orientiert ist. Ist diesen Bedingungen nicht genügt, ist ferner die „Platzwechseltemperatur" erreicht, so bilden platzwechselnde Moleküle zum Ausgleich des kristallographischen Gleichgewichts einen Zwischenkristall, der auf Kosten der Nachbarkristalle solange wächst, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, oder Hohlräume oder nicht isomorphe Zwischensubstanzen die weitere Einstellung des Gleichgewichtes hindern.

Diese Erscheinung ist gleichbedeutend mit dem Vorgang der „Rekristallisation" kaltbearbeiteter Metalle, bei der auch kleinere, nicht im Gleichgewicht befindliche Kristalle unter dem Einfluß der Temperatur zu größeren zusammenwachsen.

Tammann hat seine Theorie mit umfangreichem Tatsachenmaterial belegt. So wachsen zwei Bleistäbe, mit

*) Erscheint auch im „Centralblatt der Hütten und Walzwerke", 31 (1927), 551, 567, 587.

1) Dichmann: Der basische Herdofenprozeß, 1920, S. 141.
2) Johnson: Jl. Am. Chem. Soc., 32 (1910), S. 938.
3) Hofmann: Anorganische Chemie, 1920, S. 455.
4) Raoult, Compt. rend. 92, S. 189 u. 1110. — Hedvall: Z. f. anorg. Chem., 98, S. 47.
5) Lebeau: Compt. rend., 138, S. 1496. — Nasse: Jl. f. Chemie u. Physik, 46, S. 91.
6) Gmelin-Kraut: 1909, Bd. II, S. 202.
7) Jl. Washington Acad. of Sci., 3, S. 315.
8) Tammann: Aggregatzustände, 1922, S. 188 ff.

ihren frischen Bruchebenen, von Hand zusammengepreßt, schon bei Zimmertemperatur zusammen[9]).

Pulver von reinen Metallen fangen bei einer bestimmten Temperatur an, zusammenzubacken[10]). Und zwar ist diese Temperatur identisch mit der Temperatur beginnender Rekristallisation des betreffenden Metalls.

In diesem Zusammenhang interessieren auch Versuche von Sauerwald[11]) über die Verfestigung von Metallpulvern zu Metallkörpern unter Druck und Erwärmung.

Grundsätzlich das gleiche Verhalten zeigen nichtmetallische kristalline Pulver. Tammann beweist das durch eine Reihe eigener Versuche[12]) sowie durch den Hinweis auf die Vergrößerung der Schneekristalle im Gletschereise infolge von Pressung und auf die Versuche von Heim[13]) bezüglich des Zusammenwachsens von gleich und verschieden orientierten Eiswürfeln unter Belastung.

Man hat den Vorgang der Rekristallisation früher durch „intermediäre Destillation" der kleinen an die größeren Kristalle infolge des erhöhten Dampfdruckes kleiner Kristallpartikel zu erklären versucht; Tammann hat jedoch nachgewiesen[14]), daß diese Erscheinung keine wesentliche Rolle spielen kann.

Diese Theorie, auf den Kalk angewandt, vermag sein Verhalten bei hohen Temperaturen ausreichend zu erklären. Kristallisation und „Rekristallisation" — wenn man den metallographischen Ausdruck hier übertragen anwenden darf — bewirken Verfestigung und Zusammenbacken (Sinterung) auch von zunächst pulverförmig vorliegendem Kalk. Die Zusammenlagerung der Kristalle bewirkt eine Verringerung der freien Oberfläche, daher die mit zunehmender Brenntemperatur zunehmende Reaktionsträgheit in kaltem Zustand, z. B. gegenüber Wasser und CO_2, bewirkt weiter eine Verminderung des Volumens: die sogenannte „Schwindung".

Wir sehen, daß Sinterung auch bei chemisch reinen Körpern eintritt und zwanglos zu erklären ist, ohne daß man ein teilweises Schmelzen annimmt. Es ist also das Vorhandensein einer flüssigen Phase, die beim Erstarren die festen Partikel verfestigt, nicht unbedingte Voraussetzung für das Eintreten der Sinterung, im Gegensatz zu der früher allgemeinen Annahme: Endell[15]) z. B. bezeichnet als Charakteristikum für das Sintern Reaktionen zwischen viel festem und wenig flüssigem Material. Doch wird der Vorgang der Sinterung durch das Auftreten von flüssigen Phasen natürlich begünstigt.

Zahlentafel 1: Kalksteinanalysen

Kalk		A	B	C	D	H	P	N	O
CaO	ungebr.	54,34	56,31	58,30	52,69	33,50	54,45	53,90	53,95
	gebrannt	91,83	98,70	96,29	89,23	60,97	97,75	94,93	96,70
SiO_2	ungebr.	1,95	0,30	1,40	5,13	2,00	0,38	1,27	0,70
	gebrannt	3,27	0,52	2,31	8,68	3,64	0,68	2,24	1,26
Al_2O_3	ungebr.	1,36	0,15	0,31	0,44	0,87	0,29	0,50	0,32
	gebrannt	2,28	0,26	0,51	0,75	1,58	0,52	0,88	0,93
Fe_2O_3	ungebr.	1,36	0,30	0,49	0,79	0,78	0,22	0,75	0,39
	gebrannt	2,28	0,52	0,81	1,34	1,41	0,40	1,32	0,70
MgO	ungebr.	0,20	—	0,05	—	17,82	0,35	0,36	0,23
	gebrannt	0,34	—	0,08	—	32,40	0,65	0,63	0,41
Glüh-verl.	ungebr.	40,13	43,53	39,30	41,04	45,00	43,80	42,80	43,65
	gebrannt	—	—	—	—	—	—	—	—

9) Tammann: Z. f. anorg. Chem., 113, S. 163.
10) Tammann: Z. f. anorg. Chem., 1926, S. 119.
11) Sauerwald: Z. f. anorg. Chem., 122, S. 277.
12) Tammann: Z. f. anorg. Chem., 1926, S. 126.
13) Heim: Handb. d. Gletscherkunde, 1885, S.230
14) Tammann: Aggregatzustände, S. 205 ff.

Bei weiterem Erhitzen treten bei chemisch reinen Kalken bis zum Schmelzpunkt bei 2570° C keine weiteren Vorgänge auf: etwaige Modifikationsänderungen konnten nicht festgestellt werden. Anders liegen die Verhältnisse bei den natürlichen Kalken. Sie enthalten immer mehr oder weniger Beimengungen, wie die Zahlentafel 1 zeigt. Sie enthält Analysen von Kalken, die den verschiedensten geologischen Formationen entstammen, die aber sämtlich in hüttenmännischen Pro-

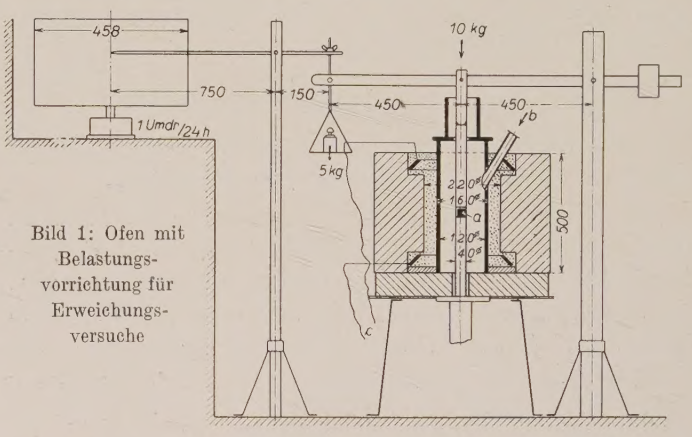


Bild 1: Ofen mit Belastungsvorrichtung für Erweichungsversuche

a: Probekörper; b: Temperaturbeobachtung; c: Stromzuführung.

zessen Verwendung finden und großenteils in der Folge noch untersucht werden sollen. Als sedimentäres Gestein, das bei Temperaturen unter 100° C entstanden ist, kann der Kalk seine Beimengungen nicht gebunden enthalten, da die Temperaturen beginnender Bindung oberhalb von 1000° C liegen, deshalb nie erreicht wurden. Tonerde und Kieselsäure liegen entsprechend ihrem Werdegang als Verwitterungsprodukt von Feldspaten meist aneinander gebunden vor, Magnesium und Eisen meist als Karbonate[16]).

Bei solchen natürlichen Kalken werden also beim Erhitzen — neben den in Bezug auf chemisch reinen Kalk geschilderten — sekundäre Vorgänge auftreten, so z. B. die Bildung von flüssigen Phasen, beginnend bei dem niedrigst schmelzenden Eutektikum, chemische Reaktionen des CaO mit den anderen Komponenten und der Komponenten untereinander. Die festen Bestandteile werden mit zunehmender Temperatur mehr und mehr in flüssiger Phase in Lösung gehen, und bei einer bestimmten Temperatur — niedriger als die Schmelztemperatur des CaO — wird das Ganze flüssig sein.

Da das Auftreten flüssiger Phasen naturgemäß von wesentlichem Einfluß auf den Reaktionsverlauf in hüttenmännischen Prozessen sein wird, ergab sich die Frage, bei welchen Temperaturen beim Erhitzen von Kalk flüssige Phasen in größerem Umfange auftreten, und ob etwa ein „Erweichen" des Kalkes als Voraussetzung für den Eintritt in Reaktionen erscheint.

15) Endell: Metall u. Erz, 18, S. 170.
16) Grünberg: Z. f. anorg. Chem., 80, S. 337.

Erweichungsversuche

Zur Klärung dieser Frage wurde der Erweichungsversuch gewählt, weil sich durch ihn leicht eine beginnende Plastizität der zu untersuchenden Masse infolge des Auftretens flüssiger Phasen nachweisen läßt.

Ausführung der Versuche

Zur Durchführung solcher Versuche wurde in Anlehnung an keramische Untersuchungsmethoden[17]) die in Bild 1 skizzierte Versuchsanordnung konstruiert. Der verwendete Ofen ist ein Kohlegrieswiderstandsofen von der „Tonindustriezeitung G. m. b. H.“, Berlin, und gestattet, Temperaturen bis 1800° C zu erreichen. Der Probekörper befindet sich zwischen zwei Stempeln aus Elektrodenkohle im Innern eines Magnesitrohres und wird unter beliebiger Belastung erhitzt. Seine Längenänderungen plus denen der Kohlestempel zeichnen sich in zehnfacher Vergrößerung auf der Schreibtrommel auf, deren Umfangsgeschwindigkeit 1 mm/Minute beträgt. Da die Ausdehnungen der Kohlestempel bei allen Versuchen bei gleichen Temperaturen die gleichen waren, der Einfluß auf die Erweichungskurve immer derselbe blieb, konnten sie vernachlässigt werden. Die Temperaturbeobachtung erfolgte alle zehn Minuten mit Holborn-Kurlbaum-Pyrometer; der Temperaturanstieg wurde entsprechend den Normen der keramischen Industrie nach Möglichkeit zu 10° C/Minute eingestellt.

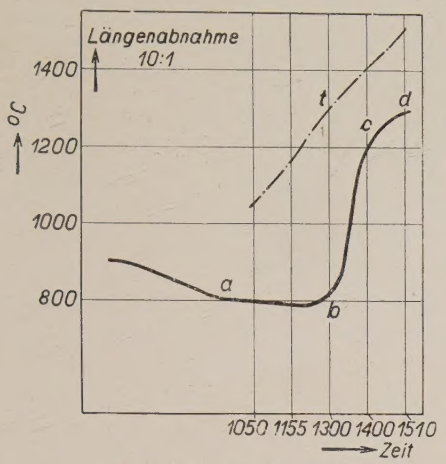


Bild 2: Brennkurve N. II

Herstellung der Probekörper

Zur Herstellung der Probekörper wurde in allen Fällen Kalk in ungebranntem Zustand verwandt, da gebrannter Kalk an der Luft seine Zusammensetzung ändert. Der Kalkstein wurde zunächst getrocknet, dann im Brecher vorgebrochen, sodann in der Kugelmühle gemahlen, bis er ohne Rückstand durch ein Sieb mit 150 Maschen/Zoll hindurchging (Korngröße 0,08 mm und darunter). Für die Herstellung eines Probekörpers wurden 60 g in einer leicht mit Mineralöl gefetteten Form unter 1000 Atmosphären Druck trocken zu Probekörpern von 40 mm ∅ und etwa 20 mm Höhe gepreßt.

Das Vorbrennen der Probekörper

Die Notwendigkeit des Vorbrennens ergibt sich aus Bild 2, das eine beim Brennen eines Probekörpers aus Kalkstein N bis 1510° C unter 10 kg Belastung aufgenommene Kurve zeigt, die typisch ist und bei allen Probekörpern ähnlich verlief. Wir sehen, wie bei der Erhitzung (siehe die gleichfalls eingetragene Temperaturkurve) eine Ausdehnung von Probekörper + Kohlestempel auftritt, die ab Punkt a (bei etwa 1000° C) offensichtlich verlangsamt wird, offenbar durch eine Höhenabnahme des Probekörpers gegenüber den sich weiter ausdehnenden Kohlestempeln. Ab Punkt b (bei etwa 1200° C) wird die Zusammenziehung des Probekörpers so stark, daß sie die Ausdehnung der Kohlestempel weit überwiegt. Ab Punkt c (bei etwa 1400° C) verlangsamt sich die Schwindung wieder trotz gleichmäßig weiter ansteigender Temperatur.

Zahlentafel 2: Schwindung

Kalkstein	Brenntemperatur	Belastung kg	Schwindung in der Höhe %	Schwindung im Durchmesser %
A II	1580° C	0	?	18,0
A II	1580° C	0	?	17,5
A III	1400° C	0	?	13,0
B I	1600° C	0	22,9	21,5
B II	1510° C	2	23,3	18,8
B IV	1180° C	10	5,2	2,5
B V	1500° C	10	31,2	13,7
B VI	1480° C	10	28,0	10,0
B VII	1200° C	10	8,3	5,0
B VIII	1600° C	10	36,8	10,0
C I	1600° C	0	?	21,5
C II	1500° C	0	?	15,0
C III	1550° C	0	?	19,5
D I	1600° C	0	15,4	19,0
D II	1600° C	0	17,0	17,5
H I	1500° C	10	29,5	12,5
H II	1550° C	10	40,0	4,5
N I	1510° C	10	30,5	11,8
N II	1510° C	10	32,8	10,0
N III	1510° C	10	33,9	10,0

Der Probekörper ist bei diesem Vorbrennen jedoch nicht erweicht gewesen: das zeigt deutlich die Tatsache, daß er in der Mitte eine Einschnürung zeigte, anstatt einer Ausbauchung, die man bei Weichwerden des Materials unter der Belastung hätte erwarten müssen.

In Zahlentafel 1 findet sich eine Zusammenstellung der Brennergebnisse einer Reihe von Kalksteinen (zugehörige Analysen s. S. 4).

Der Verlauf der Brennkurven und die vergleichende Prüfung der Brennergebnisse führen zu folgenden Folgerungen:

a) wurde das Brennen bei Punkt a abgebrochen, hatten sich die Dimensionen des Probekörpers noch nicht verändert; er zeigte das typische Verhalten niedrig gebrannten Kalkes: kreidig weiß, amorph, mürbe, lebhafte Reaktion mit Wasser;

b) bis Punkt b gebrannte Probekörper zeigten schon deutliche Schwindung und eine Einschnürung in der Mitte; die Körper waren schon von ziemlicher Festigkeit, zeigten aber noch ziemlich lebhafte Reaktion mit Wasser;

c) bis Punkt c oder d gebrannte Körper sind stark gesintert und geschwunden; die Mitte ist stark eingeschnürt, Färbung meist dunkel; die Festigkeit ist erheblich: es gelingt nur mit Anstrengung, den Körper mit einem leichten Hammer zu zerschlagen. Gegen Wasser nur noch sehr träger Reaktionsverlauf;

17) S. Hirsch: Der Erweichungsversuch, Keramische Rundschau 1924, Heft 12.

d) die Schwindung bei belasteten Körpern erfolgt vorzugsweise in der belasteten Richtung; dagegen tritt die Schwindung in der unbelasteten Richtung zurück. Bei unbelastet gebrannten Körpern ist die Schwindung in beiden Richtungen die gleiche;

e) die Hauptschwindung erfolgt in dem Temperaturbereich von 1200—1400 ° C. Unterhalb ist sie erst schwach und oberhalb klingt sie schnell ab.

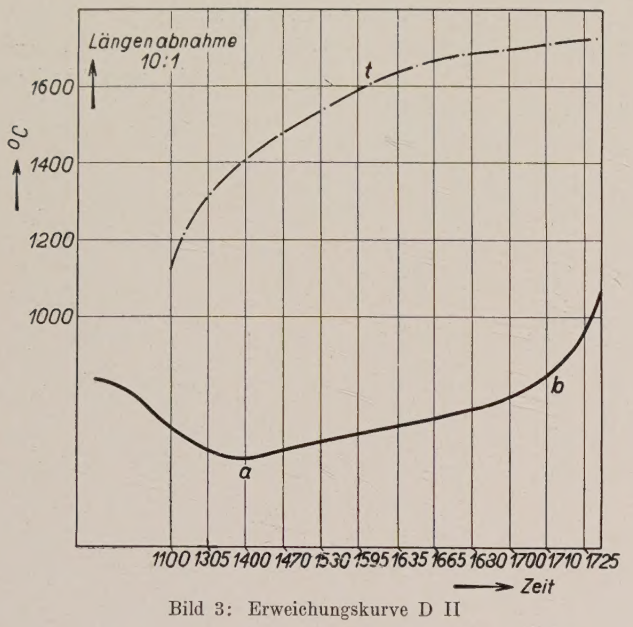


Bild 3: Erweichungskurve D II

Definition des Erweichungspunktes

Eine feste Definition des Begriffs „Erweichungspunkt" gibt es nicht. Die Keramiker bezeichnen als Erweichungspunkt die Temperatur, bei der der Probekörper um einen bestimmten Prozentsatz seiner ursprünglichen Höhe zusammengedrückt worden ist[18]). Diese Definition erwies sich für unsere Zwecke als ungeeignet, da die Höhenabnahme großenteils auf Schwindung und nicht auf Erweichung zurückzuführen ist, wie wir beim Vorbrennen sahen. Um den Einfluß der Schwindung nach Möglichkeit auszuschalten, wurden nur bereits vorgebrannte Probekörper (siehe Zahlentafel 2) dem Erweichungsversuch unterworfen, bei denen die Schwindung schon größtenteils vorweg genommen war. Als Erweichungspunkt wurde dann der Punkt der Erweichungskurve (Ordinaten: die zehnfach verlängerten Größenänderungen; Abszissen: die Temperaturen [10° C = 1 mm]) betrachtet, bei dem die Tangente eine Neigung von 45° annimmt, bei dem also bei 10° Temperaturanstieg der 20 mm hohe Probekörper um 0,1 mm zusammengedrückt wird: diese Definition lieferte besser auswertbare Ergebnisse.

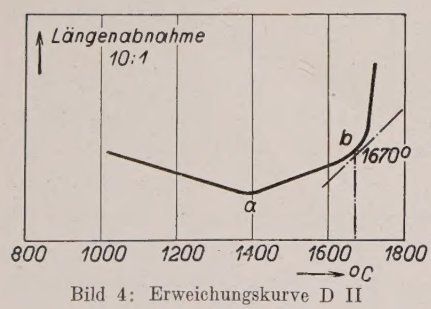


Bild 4: Erweichungskurve D II

Ergebnisse der Versuche

Die Erweichungsversuche wurden in gleicher Weise wie das Vorbrennen durchgeführt, nur daß die Temperatur so weit gesteigert wurde, bis Erweichung eintrat oder die erzielbare Höchsttemperatur erreicht war.

Auch hier soll wieder eine für den Erweichungsverlauf typische Kurve folgen (Bild 3).

Zunächst ist hier wieder die thermische Ausdehnung bis zum Punkte a zu beobachten; es folgt eine ziemlich gleichförmige Höhenabnahme (restliche Schwindung), wahrscheinlich schon hervorgerufen durch die Bildung flüssiger Phasen, bis sie in allmählichem Übergang steiler ansteigt (Punkt b): hier beginnt das Erweichen, das Ausweichen des Materials unter der Belastung. Daß tatsächlich ein Weichwerden eingetreten ist, darf aus dem Befund des Probekörpers nach dem Versuch geschlossen werden: er ist bauchig gedrückt, und sein größter Durchmesser übersteigt oft den des ursprünglichen Probekörpers. Gegen Wasser ist eine Reaktion erst nach mehreren Tagen festzustellen.

In Bild 4 sehen wir die gleiche Kurve auf andere Koordinaten übertragen und die Bestimmung des Erweichungspunktes mittels der Tangente unter 45°. In diesem speziellen Fall liegt der Erweichungspunkt bei 1670 ° C.

In Zahlentafel 3 sind die Ergebnisse der Erweichungsversuche zusammengestellt; gleichzeitig ist die Höchsttemperatur und Belastung beim Vorbrennen angegeben. Die Belastung beim Erweichungsversuch betrug in jedem Falle 10 kg.

Zum Versuch A IV ist zu bemerken, daß der Probekörper A IV aus den schon erweicht gewesenen Probekörpern A II und A III bestand, die eben geschliffen und auf eine Höhe von zusammen 20 mm abgeschliffen waren. Die Probekörper waren nach dem Versuch zu einem verwachsen. Bild 5 zeigt die Erweichungskurve von A IV: die gesamte Schwindung ist schon bei der ersten Erweichung vorweggenommen worden.

Zu den Versuchen mit der Kalksorte D ist zu bemerken, daß die auf 1500° C vorgebrannten Probekörper beim Erkalten zerrieselten, was das Vorhandensein eines relativ hohen Prozentsatzes von Bikalziumsilikat anzeigt[19]); dies ist bei dem hohen SiO_2 - Gehalt dieser Kalksorte (8,68 % im gebrannten Zustand) verständlich. Die Versuche ergeben relativ starke Schwankungen des Erweichungspunktes bei ein und derselben Kalksorte. Diese sind einerseits zurückzuführen auf verschieden schnellen Temperaturanstieg, dessen genau gleichförmige Regelung bei den hohen Temperaturen nicht möglich war. Ein schnellerer als normaler Temperaturanstieg verschiebt den Erweichungspunkt nach oben; das erklärt sich daraus, daß infolge der langsamen Wärmeleitung der Kern kälter bleibt als der Rand. Je schneller nun der Temperaturanstieg, um so größer das Temperaturgefälle zwischen Rand und Kern.

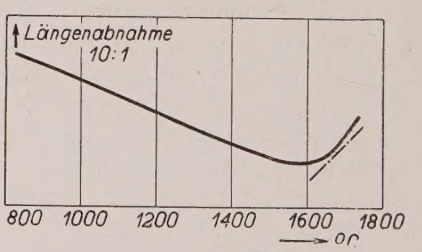


Bild 5: Erweichungskurve A. IV.

18) Hirsch: Keramische Rundschau, 1924, Heft 12.

19) Dyckerhoff: Der Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen von Kalk, Kieselsäure und Tonerde. – Diss. Frankfurt a. M., 1925.

Andererseits — und das ist der Hauptgrund — sind die Schwankungen zurückzuführen auf Unregelmäßigkeiten in der Vorbehandlung. Wir beobachten starke Abhängigkeit von dem Grad des Vorbrennens in dem Sinn, daß niedrig vorgebrannte Probekörper einen niedrigeren Erweichungspunkt zeigen als die höher gebrannten. Das erklärt sich dadurch, daß die infolge der niedrigeren Vorbrenntemperatur nicht so vollständig erfolgte Schwindung nachträglich beim Erweichungsversuch erfolgt. Die Kurve steigt steiler an und erreicht schon früher die Neigung von 45°. Im gleichen Sinne wirkt naturgemäß schwächere oder gar keine Belastung beim Vorbrennen.

Das Eintreten der tatsächlichen Erweichung (bewiesen außer durch die Erweichungskurve durch den Befund des Probekörpers nach dem Versuch) liegt bei den sämtlichen untersuchten Kalksorten in einem relativ geringen Temperaturintervall: bei 1600 bis 1700° C, trotz starker, durch Analyse festgestellter Verschiedenheiten der einzelnen Kalksorten in der Zusammensetzung. Ein Einfluß von Art und Menge der einzelnen Beimengungen ist nicht nachzuweisen, tritt jedenfalls hinter den Versuchsfehlern zurück.

Als erwiesen kann jedoch folgendes betrachtet werden: Bei den natürlichen Kalken drücken die immer vorhandenen Beimengungen den Erweichungspunkt herab in ein Temperaturgebiet von etwa 1600 bis 1700° C. Bei diesen Temperaturen sind aber die wesentlichen Reaktionen des Kalkes in hüttenmännischen Prozessen längst beendet, so daß ein Schmelzen oder Erweichen des Kalkes als Voraussetzung für das Inlösunggehen oder Eintreten chemischer Reaktion nicht in Frage kommen kann.

II. Das Verhalten des Kalkes beim Erhitzen in Gegenwart von Flußspat

Es ergab sich die Frage, ob man mit Flußmittelzusätzen ein Herabdrücken des Erweichungspunktes in tiefere Temperaturgebiete und damit eine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Kalkes erzielen könne; denn nach Tammann[20]) wirkt die Gegenwart einer eutektischen Schmelze außerordentlich stark reaktionsbeschleunigend.

Als gebräuchlichstes Flußmittel in den hüttenmännischen Betrieben gilt der Flußspat. Seine Wirkung beruht auf der Bildung von leicht schmelzenden Lösungen; sie ist im allgemeinen anerkannt. Im Schrifttum finden sich zahlreiche Hinweise auf diese Tatsache, und es dürfte genügen, nur drei herauszugreifen:

Nach Mathesius[21]) besitzt der Flußspat anerkanntermaßen eine kräftig hervortretende schmelzpunkterniedrigende, den Flüssigkeitsgrad von Schlacken erhöhende Wirkung auf Silikate und Aluminate, die begründet ist auf der durch sein Hinzutreten bewirkten Erhöhung der Anzahl der vorhandenen Mischungsbestandteile.

Osann[22]) betont, daß Flußspatzusätze den Schmelzpunkt von Schlacken stark herabsetzen.

Nach Sisko[23]) liegt der Vorteil des Flußspatzusatzes in der Hauptsache darin begründet, daß er die Anwendung hochbasischer Schlacken, die an sich schwerflüssig wären, durch Erhöhung des Flüssigkeitsgrades gestattet.

Doch finden sich auch entgegengesetzte Meinungen. So leugnet Klingenstein[24]) eine Erhöhung des Flüssigkeitsgrades infolge Flußspatzusatzes mit der Begründung, daß Fluorverbindungen in Schlacken nicht nachzuweisen seien. Nach seiner Meinung ist ein Flußspatzusatz mit Bezug auf die Viskosität der Schlacken wertlos.

Zahlentafel 3: Erweichungspunkte von Kalksteinen

Kalk	I		II		III		IV	
	Erw. Punkt	°C kg	Erw. Punkt	°C kg	Erw. Punkt	°C kg	Erw. Punkt	°C kg
		1580		1580		1400		1700 *)
A	1650		1670		1620		1670	
		0		0		0		10 **)
		1600		1510		1500		— *)
B	1670		1565		1630		—	
		0		2		10		—**)
		1600		1500		1550		— *)
C	1710		1670		1685		—	
		0		0		0		—**)
		1600		1600		1600		— *)
D	1680		1670		1670		—	
		0		0		0		—**)
		1500		1500		—		— *)
H	1610		1650		—		—	
		10		10		—		—**)
		1510		1510		—		— *)
N	1700		1710		—		—	
		10		10		—		—**)

*) Brenntemperatur beim Vorbrennen. **) Belastung beim Vorbrennen.

Ausführung der Versuche

Bezüglich der Ausführung der eigenen Versuche gilt das auf Seite 5 Gesagte. Der Ofen mit Belastungs- und Anzeigevorrichtung war ähnlich dem in Bild 1 angegebenen. Nur hatte das Heizrohr, aus Chamotte bestehend, einen Durchmesser von nur 60 mm lichter Weite. Die Belastung beim Erweichungsversuch betrug in jedem Falle 1 kg/cm², also 12,5 kg bei 40 mm ⌀ des Probekörpers. Die erreichbare Höchsttemperatur lag bei etwa 1550 ° C.

Herstellung der Probekörper

Bei der Herstellung der Probekörper wurde der angegebene prozentuale Anteil des Flußspates[25]) unter das Kalksteinpulver gemischt und in einer Reibschale äußerst sorgfältig mit ihm verrieben; erst dann wurden in gleicher Weise wie oben die Körper gepreßt.

Das Vorbrennen der Probekörper

Bei der Ausführung der Versuche wurden alle Probekörper vor dem Erweichungsversuch zur Vertreibung des anhaftenden Öles und der Kohlensäure ¼ Stunde lang unbelastet bei 1000 ° C in einem Platinofen geglüht. Schon bei dem Vorbrennen zeigten die Körper eine mit zunehmendem Flußspatzusatz zunehmende Schwindung und Verfestigung (Sinterung). Im Durchmesser gemessen hatte sie folgende Werte:

Zahlentafel 4

Flußspatzusatz %	0	2	4	6	10
Schwindung %	0	3,7	6,0	7,5	10

20) Z. f. anorg. Chem., 149, S. 21.
21) Grundlagen des Eisenhüttenwesens, S. 73.
22) Lehrbuch der Eisenhüttenkunde, S. 561.
23) Foundry, 1924, S. 962.
24) Gießerei-Zeitung, 1925, S. 316 u. S. 621.
25) Kalziumfluorid, chem. rein, von Fa. Basse, Breslau.

Versuchsergebnisse

Bei der Durchführung der Versuche wurde beobachtet, daß Erweichung eingetreten war, ehe die Schwindung wesentliche Größen angenommen hatte. Dies geht auch aus Bild 6 hervor, die den typischen Erweichungsverlauf eines Probekörpers mit Flußspatzusatz darstellt. — In Zahlentafel 5 sind die Ergebnisse der Erweichungsversuche bei verschiedenen Flußspatzusätzen zum Kalkstein A zusammengestellt (Bild 7).

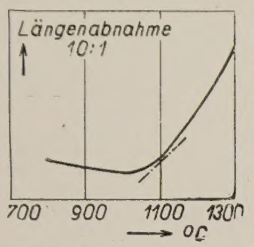


Bild 6: Erweichungskurve A mit 4% Flußspat

Die Versuche ergeben folgendes:

a) Durch Flußspatzusätze wird der Erweichungspunkt des Kalksteines gedrückt, und zwar drücken relativ geringe Prozentsätze (1 bis 3 %) ihn stark; höhere Zusätze erniedrigen zwar den Erweichungspunkt weiter, aber nur noch in geringerem Maße.

Zahlentafel 5: Einfluß von Flußspatzusätzen auf den Erweichungspunkt

Kalkstein A %	Flußspat %	I °C	II °C	III °C	IV °C
100,0*)	0,0	?	?	?	?
99,5*)	0,5	1380	—	—	—
99,0*)	1,0	1410	1375	1430	—
98,5	1,5	1200	—	—	—
98,0	2,0	1130	1170	1190	—
97,0	3,0	1140	1120	1125	1080
96,0	4,0	1110	1120	—	—
95,0	5,0	1070	1070	1070	—
94,0	6,0	1080	—	—	—
90,0	10,0	1010	—	—	—
80,0	20,0	1000	?	?	?

*) Erweichen unbestimmt.

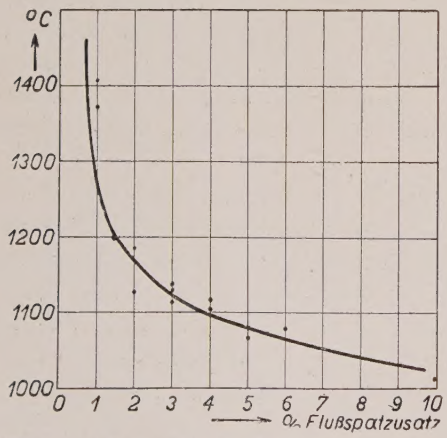


Bild 7: Abhängigkeit des Erweichungspunktes vom Flußspatzusatz

b) Bei gleichen Flußspatzusätzen ergeben sich verschiedentlich relativ starke Schwankungen in der Lage des Erweichungspunktes; die Ursachen sind in kaum vermeidbaren Versuchsfehlern zu suchen: nicht genügend gleichmäßige Durchmischung des Materials, ungleichmäßiges Verbrennen, ungleichmäßiger Temperaturanstieg.

c) Die Erniedrigung des Erweichungspunktes ist hervorgerufen durch Bildung von flüssiger Phase bei niedriger Temperatur, bzw. Vergrößerung der Menge flüssiger Phase gegenüber Kalken ohne Flußspatzusatz bei derselben Temperatur.

d) Die Ergebnisse von Klingenstein[26]) lassen sich nur so erklären, daß bei seinen Versuchen relativ saure Schlacken vorgelegen haben, deren Kieselsäuregehalt so hoch war, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen eine Zerlegung des Flußspates unter Verflüchtigung des Fluors stattfand.

26) S. S. 7 dieser Arbeit.

III. Das Verhalten des Kalkes beim Erhitzen in Gegenwart von Kieselsäure oder Silikaten

Während die Einwirkung des Flußspates auf den Kalk lediglich in der Bildung eines niedrig schmelzenden Eutektikums, also in der Bildung von Lösungen beruht, ohne daß dabei irgendwelche chemische Reaktionen einzutreten brauchen, besitzen Kalk und Kieselsäure eine starke chemische Affinität zueinander, die in ihrem basischen bzw. sauren Charakter begründet ist. Wenn also die Möglichkeit einer Reaktion gegeben ist, werden sie sich zu Kalziumsilikat verbinden.

Nach einer Reihe von Forschern ist diese Reaktionsmöglichkeit schon bei Temperaturen um 1000° C gegeben, einer Temperatur, bei der die Reaktion — reine Komponenten vorausgesetzt — in fester Phase verlaufen müßte. Denn das Auftreten von flüssigen Phasen bei diesen Temperaturen ist unmöglich, da die niedrigst schmelzenden Eutektika ($SiO_2 - CaOSiO_2$ bei t = 1418° C; $CaOSiO_2 - 2CaOSiO_2$ bei t = 1430° C)[27]) bei weit höherer Temperatur liegen.

Tatsächlich ist in den letzten beiden Jahrzehnten schon an einer ganzen Reihe von Reaktionen nachgewiesen worden, daß der feste Aggregatzustand kein Hindernis darstellt für das Eintreten und den Verlauf von Reaktionen zwischen zwei Kristallarten. So reagieren z. B. Kohlenstoff und Silizium bei 1200° C lebhaft miteinander[28]). Bekannt sind auch Reaktionen zwischen Metallen einerseits und Mischkristallen oder intrametallischen Verbindungen andererseits[29]).

Tammann[30]) hat eine ganze Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiet angestellt, und die Bedingungen der Reaktionen in fester Phase eingehend geprüft.

Es wurde oben darauf hingewiesen, daß zwischen benachbarten, gleichartigen Kristallen Molekül- bzw. Atomaustausch eintreten könne. Da erscheint es auch wahrscheinlich, daß zwischen zwei verschiedenartigen, chemisch affinen Kristallen ein Molekül- oder Atomaustausch unter Bildung des entsprechenden Reaktionsproduktes stattfinden kann. Solche Reaktionen können nur in der Richtung verlaufen, in der Wärme frei wird.

Der Umsatz kann in einem ruhenden Kristallpulver nie vollständig werden, da sich Anhäufungen von Körnern derselben Komponente nicht vermeiden lassen. Wenn man jedoch die Gestalt und Größe der reagierenden Kristallarten kennt, kann man nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung den „möglichen" Umsatz errechnen.

Berühren sich zwei reaktionsfähige Kristalle, und bildet sich eine Zwischenschicht des Reaktionserzeugnisses zwischen ihnen, so ist die „lineare Verdickungsgeschwindigkeit" dieser Schicht, die lineare Reaktionsgeschwindigkeit, abhängig a) von der Orientierung der Kristallgitter zueinander, b) von der Dicke des gebildeten Zwischenkristalls, c) von der Orientierung

27) Rankin: Z. f. anorg. Chem. 290, S. 231.
28) Tammann: Z. f. anorg. Chemie, 115, S. 141.
29) Tammann: Metallographie, 3. Aufl. S. 217 ff.
30) Z. f. anorg. Chemie, 149, S. 21 ff.

seines Gitters gegenüber denen der ursprünglichen Kristalle, d) von der Temperatur. Die Temperatur des beginnenden Umsatzes ist identisch mit der Temperatur der beginnenden Rekristallisation einer der Komponenten, was auf einen Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen hinweist. An anderer Stelle haben Tammann und Bredemeyer[31]) den Nachweis geführt, daß die Zahl der Platzwechsel je Zeiteinheit eine e-Funktion der Temperatur ist: da der Umsatz in fester Phase auf den Molekülplatzwechsel zurückzuführen ist, muß für ihn dasselbe gelten.

Außer von der linearen Durchdringungsgeschwindigkeit ist die Reaktionsgeschwindigkeit in pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten naturgemäß stark abhängig von deren Korngröße, und zwar nimmt sie mit wachsendem Korn außerordentlich stark ab.

Tammann hat die Behauptungen seiner Theorie in der schon genannten Arbeit[32]) mit umfangreichem Beweismaterial gestützt. Auch Hedvall und Heuberger[33]) haben entsprechende Beobachtungen gemacht und veröffentlicht.

Wenn wir uns jetzt unserem speziellen Fall, der Bildung von Kalziumsilikaten aus den Komponenten CaO und SiO_2 zuwenden, so finden sich im Schrifttum keine Angaben über die Temperatur beginnender Kornvergrößerung der Komponenten. Es wurde jedoch oftmals beobachtet, daß reines CaO-Pulver durch Glühen im Platintiegel bei etwa 1100 ° C unter Schwindung zu einem Kuchen zusammengebacken war. Die Temperatur beginnender Rekristallisation liegt also bei CaO niedriger als 1100 ° C. Bezüglich amorpher und auch kristalliner Kieselsäure wurde das Gegenteil festgestellt: an der pulverförmigen Beschaffenheit wurde durch Glühen bei 1100 ° C nichts geändert. Die Temperatur beginnender Rekristallisation liegt also bei SiO_2 höher als 1110 ° C.

Sollte es nun in unserem Falle die Rekristallisationstemperatur des CaO für den Beginn der Umsetzung in fester Phase maßgebend sein, so müßte die Reaktion schon unterhalb von 1100 ° C einsetzen. Tatsächlich trifft das zu, wie die folgenden Untersuchungen zeigen:

Hedvall[34]) hat das Verhalten von CaO gegenüber gefällter Kieselsäure untersucht und kam zu folgendem Ergebnis: Unterhalb von 1000 ° C findet keinerlei Reaktion statt. Ein thermischer Effekt, eine beginnende Reaktion, zeigt sich bei 1011 ° C. Aus seinen Analysen des Reaktionsproduktes folgert er, daß sich primär in allen Fällen Monokalziumsilikat, $CaO—SiO_2$, gebildet habe, und daß erst oberhalb von 1400 ° C ein Anteil von Bikalziumsilikat, $2CaO—SiO_2$, festzustellen sei. Einwände gegen seine Ergebnisse sind vor allem aus analytischen Gründen heraus zu machen. Nach Diepschlag und Matting[35]) ist kein Kalksilikat auf die Dauer widerstandsfähig gegen wässrige Lösungen, geschweige denn gegen Säuren. Da Hedvall Essigsäure anwandte, ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß eine teilweise Aufspaltung des Kalziumsilikates stattgefunden hat; die von ihm erzielten Reaktionsprodukte sind also vermutlich basischer, als er angenommen hat.

31) Z. f. anorg. Chem., 136, S. 337.
32) Tammann: Z. f. anorg. Chem., 149, S. 67.
33) Z. f. anorg. Chemie, 135, S. 149.
34) Z. f. anorg. Chem., 98, S. 57.
35) C. d. H. u. W., 31 (1927), S. 363 ff.

Balarew[36]) versucht, die von Hedvall untersuchten Reaktionen in fester Phase auf Reaktionen in flüssiger Phase zurückzuführen, indem er eine Wasseradsorption an der Oberfläche der Oxyde annimmt, wird aber von Hedvall[37]) bald widerlegt.

Tammann[38]) hat gleichfalls Untersuchungen über die Bindung von CaO an SiO_2 anstellen lassen; auch er verwendet Erhitzungskurven. Den „freien“ Kalk will er mit ammoniakalischer Essigsäure ausziehen, wogegen natürlich der gleiche Einwand wie oben zu erheben ist. Auch nach seinen Versuchen läßt sich unterhalb von 1000 ° C ein thermischer Effekt nicht feststellen; jedoch sind nach Erhitzen des Gemenges auf nur 820 ° C 42 % der ursprünglichen SiO_2-Menge durch Salzsäure angreifbar geworden. Er schließt daraus auf die Bildung eines säureaufspaltbaren Silikates unterhalb dieser Temperatur.

Le Chatelier[39]) hat das Mono- und Bikalziumsilikat aus seinen Bestandteilen hergestellt. Zur Bildung des ersteren ist nach seiner Angabe ein Zusammenschmelzen der Komponenten (Temperatur oberhalb 1500 ° C) erforderlich; das Bikalziumsilikat dagegen soll durch Erhitzen eines passend zusammengesetzten Gemisches auf etwa 1600 ° C zu erzielen sein.

Rankin mit seinen Mitarbeitern[40]) einerseits und Dyckerhoff[41]) andererseits haben exakte Untersuchungen über die Bildung der verschiedenen Kalksilikate angestellt. Sie kamen auf verschiedenen Wegen zu den gleichen, folgenden Ergebnissen:

a) CaO und SiO_2 verbinden sich schon bei Temperaturen von etwa 1100 ° C an zum β-Bikalziumsilikat, ohne daß dabei eine Verflüssigung auch nur einer Komponente einträte (Schmelzpunkt von CaO 2570 ° C[42]), von SiO_2 1650 ° C[43]) von $2CaO—SiO_2$ 2130 ° C[44]).

b) Das β-Bikalziumsilikat hat bei 1420 ° C einen Umwandlungspunkt in die α-Modifikation, bei 675 ° C einen solchen in die γ-Modifikation; bei Umwandlung in diese tritt eine Volumenvergrößerung ein, die ein Zerrieseln der kompakten Masse zur Folge hat. Diese Erscheinung ist ein unbedingt sicheres Kennzeichen für das Vorhandensein dieser Verbindung, bleibt sie jedoch aus, kein Beweis für das Nichtvorhandensein, da Fremdstoffe unter geeigneten Umständen d. β—γ-Umwandlung verhindern können.

c) β-Bikalziumsilikat ist bei hohen Temperaturen imstande, in erheblicher Menge CaO in fester Lösung aufzunehmen, das bei der Abkühlung wieder auskristallisiert.

d) Beim Erhitzen von Gemengen von CaO und SiO_2 entsteht primär immer Bikalziumsilikat; erst bei weiterem Erhitzen bildet sich bei Temperaturen von 1200 ° C an bei einem Überschuß von SiO_2 das Monokalziumsilikat, bei Temperaturen von 1450 ° C an bei einem Überschuß von CaO das Trikalziumsilikat.

36) Z. f. anorg. Chemie, 134, S. 117.
37) Z. f. anorg. Chem., 140, S. 243.
38) Z. f. anorg. Chemie, 149, S. 76.
39) Kieselsäure und Silikate, dtsch. von Finkelstein, 1920, S. 326.
40) Z. f. anorg. Chem., 92, S. 213.
41) Diss. Frankfurt a. M., 1925.
42) Kanolt: Jl. of the Washington Acad. of Sci., 3. S. 315.
43) Fenner: Z. f. anorg. Chem., 85, S. 133.
44) Shepherd u. Rankin: Z. f. anorg. Chem., 71, S. 19.

Mit Hedvall übereinstimmend stellte Dyckerhoff fest, daß zwischen 1000 und 1100 ° C die erste Reaktion zwischen CaO und SiO_2 erfolgt. Während Hedvall aber die Bildung von Monosilikat annahm, hat Dyckerhoff nachgewiesen, daß in allen Fällen primär, als erstes, das Bisilikat entsteht.

Wie verhält sich der Kalk nun zu Kieselsäure, wenn diese in gebundener Form vorliegt? Etwa in Form von Eisenoxydulsilikat, das sich ja bei hüttenmännischen Prozessen meistens primär bildet[45]), wie auch der Puddelprozeß zeigt?

Nach den Untersuchungen von Tammann[46]) sind in fester Phase außer den rein additiven Reaktionen vom Schema: A + B = AB auch Platzwechselreaktionen, etwa vom Schema: A + BC = AC + B möglich, unter der Voraussetzung, daß die Reaktion exothern verläuft.

Bei der Reaktion $CaO + FeOSiO_2 = CaO\text{-}SiO_2 + FeO$ werden 11,5 Cal. frei[47]), bei der Reaktion $2CaO + FeO\text{-}SiO_2 = 2CaO\text{-}SiO_2 + FeO$ sogar 22,5 Cal.[47]). Es würde also bei der Bildung von Kalziumsilikaten Wärme frei werden, und sobald Reaktionsmöglichkeit besteht, wird die Umsetzung in diesem Sinne verlaufen. Nach Untersuchungen von Hoffmann[48]) über das System $CaO\text{-}SiO_2\text{-}FeO$ schmilzt die Verbindung $FeO\text{-}SiO_2$ schon bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 ° C. Ein noch niedriger schmelzendes Eutektikum hat einen etwas höheren SiO_2-Gehalt als das $FeO\text{-}SiO_2$ und enthält fast gar kein CaO. Das Diagramm von Hoffmann leidet zwar an einer großen Unsicherheit, da sich die Anwesenheit von Fe_2O_3 nie völlig ausschließen ließ; doch müssen wir nach seinen Ergebnissen damit rechnen, daß schon unterhalb von 1000 ° C bei gleichzeitiger Anwesenheit von SiO_2 und FeO flüssige Phasen auftreten.

1. **Versuche im Erweichungsofen.** Aus den auf Seite 8 erörterten Theorien über chemische Reaktion in fester Phase als gegenseitige Durchdringung verschiedenartiger Raumgitter geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß mit der Reaktion, mit der gegenseitigen Durchdringung eine Volumenänderung verbunden ist. Wenn man also parallel mit dem Temperaturanstieg die Volumenänderung eines Gemisches von reagierenden Kristallen beobachten könnte, müßte man das Eintreten von Reaktionen am Auftreten von Volumenänderungen feststellen können. Gleichzeitig könnte man das Auftreten größerer Mengen von flüssiger Phase am Eintreten des Erweichungseffektes feststellen.

Herstellung der Probekörper

Als Ausgangsmaterial für die Probekörper zur Durchführung solcher Versuche stand zur Verfügung:

a) CaO, chemisch rein (Kahlbaum „zur Analyse“);
b) SiO_2, chemisch rein, gefällt (Basse, Breslau);
c) die nach Angabe auf Seite 5 behandelten Kalksteinpulver, deren Analysen auf Seite 4 angegeben sind;
d) Eisenoxydulsilikat, selbst erschmolzen: reiner Odersand und gepulverter Magneteisenstein wurden gemischt und unter Zusatz von metallischem Eisen zur Reduktion der höheren Eisenoxyde im Graphittiegel im Kruppofen bei 1400 ° C mehrfach geschmolzen und wieder zerkleinert. Das Schmelzerzeugnis wurde in der Kugelmühle gemahlen, durch ein Sieb von 150 Maschen/Zoll gesiebt und auf einem empfindlichen Magnetscheider von metallischem Eisen befreit. Die Analyse ergab:

SiO_2 63,92 %, Al_2O_3 7,25 %, Fe_2O_3 2,48 %, FeO 26,19 %, CaO 0,16 %.

Eine Prüfung des Eisensilikates auf als Oxyd vorliegendes Eisen ergab einen Gehalt von 1 % Fe als Oxyd, also 21,14 % als Silikat.

Zur Herstellung der Probekörper wurden die bei der Versuchsausführung angegebenen Ausgangsmaterialien im angegebenen Mischungsverhältnis in einer kleinen Kugelmühle sechs Stunden lang gemischt, sodann, wie auf Seite 5 angegeben, zu 60 g schweren Probekörpern gepreßt.

Ausführung der Versuche

Die gepreßten Probekörper wurden ohne weitere Vorbehandlung unter 10 kg Belastung dem Versuch unterworfen, genau, wie oben bei den Erweichungsversuchen beschrieben, unter gleichzeitiger selbsttätiger Aufnahme der Kurve der Höhenänderungen.

Bestimmung der Reaktionsprodukte

In jedem Falle wurden die Reaktionsprodukte nach dem Erkalten im Exsikkator in einer Achatreibschale fein vermahlen und nach folgenden Gesichtspunkten untersucht:

a) Bestimmung des gebundenen Kalkes als Differenz zwischen Gesamtkalk und „freiem“ Kalk. — Der „freie“ Kalk wurde nach einem von Emley[49]) angegebenen und von Diepschlag und Matting[50]) weiter ausgearbeiteten Untersuchungsverfahren bestimmt, das auf der Bindung des freien Kalkes an Glycerin beruht, während gebundener Kalk

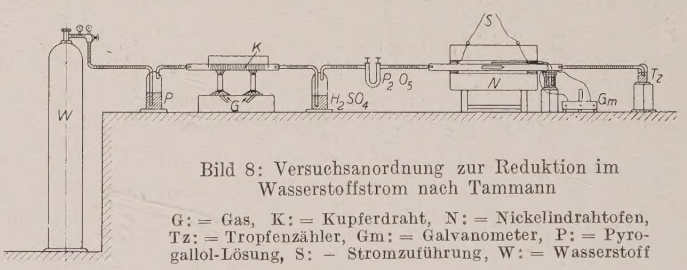


Bild 8: Versuchsanordnung zur Reduktion im Wasserstoffstrom nach Tammann

G: = Gas, K: = Kupferdraht, N: = Nickelindrahtofen, Tz: = Tropfenzähler, Gm: = Galvanometer, P: = Pyrogallol-Lösung, S: – Stromzuführung, W: = Wasserstoff

nicht angegriffen wird. Fraglich erscheint bei diesem Verfahren das Verhalten des Kalkes, der sich in fester Lösung befindet, und es ist noch zu klären, ob er sich als freier oder als gebundener Kalk dem Glycerin gegenüber verhält.

b) Bestimmung von kristallographischen Merkmalen, insbesondere der Doppelbrechung und des Brechungsexponenten. — Die Doppelbrechung wurde unter dem Polarisationsmikroskop festgestellt, die Bestimmung des Brechungsexponenten nach der Einbettungsmethode[51]) vorgenommen.

c) Bestimmung des Eisenoxydulsilikatumsatzes mit Kalk mittels Trennung des als Silikat gebundenen

45) Nach Tammann: Z. f. anorg. Chem., 151, S. 129, verbindet sich FeO mit SiO_2 schon ab 800 ° C zu $FeO\text{-}SiO_2$.
46) Tschernobajew, Wologdine u. Penkiewitsch: Compt. rend. 154, S. 206 u. 158, S. 458.
48) Le Chatelier: Kieselsäure und Silikate, 1920, S. 430.
49) Transact. Am. Cer. Soc., 17 (1915), S. 720.
50) C. d. H. u. W., 31 (1927), S. 363 ff.
51) Weinschenk: Anl. z. Gebrauch d. Polarisationsmikroskops, 1910, S. 38 ff.

von dem als Oxyd vorliegenden Eisen. — Es wurde eine von Tammann[52]) vorgeschlagene Untersuchungsmethode angewandt, die darauf beruht, daß Eisenoxyde bei 600 ° C im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert werden, während Eisensilikate unangegriffen bleiben. Die Versuchsanordnung der Reduktion zeigt Bild 8. Die Trennung erfolgt durch Umsetzung des metallischen Fe mit Silbersulfat in wässriger Lösung. Eisensilikat bleibt dann ungelöst.

Ergebnisse der Versuche

a) CaO und SiO_2.

Die Probekörper wurden hergestellt aus einer Mischung von 3 Mol. CaO und 1 Mol. SiO_2. In Bild 9 ist die bei einer Erhitzung bis 1680 ° C (Versuch I) aufgenommene Kurve angegeben. Sie zeigt bei stetig ansteigender Temperatur eine Reihe von Unstetigkeiten, die mit a, b usw. bezeichnet sind. Diese

Zahlentafel 6

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial %	I %	II %	III %
CaO ges.	73,70	73,70	73,60	73,60
CaO frei	73,70	6,17	24,30	72,92
CaO geb.	—	67,53	49,30	0,68
SiO_2	26,30	25,26	25,10	25,88
$\frac{\text{CaO geb.}}{SiO_2}$	—	2,68	1,96	0,0
Erhitzt bis	—	1680° C	1350° C	1015° C

Befund der Probekörper nach dem Versuch:

Probekörper I: Nicht erweicht, nicht zerrieselt; Kern fest und weiß, Rand leicht grünlich gefärbt, Probekörper mürbe.

„ II: Nicht erweicht, vollkommen zu einem weißen Pulver während des Erkaltens zerrieselt.

„ III: Nicht erweicht, nur leicht geschwunden, sonst unverändert.

Unstetigkeiten wiederholten sich bei späteren Versuchen stets bei der gleichen Temperatur ± 10° C. Um ihren Charakter aufzuklären, wurde bei Versuch II ein Probekörper bis zum Punkte e (1350° C) und bei Versuch III ein weiterer Probekörper bis Punkt c (1015° C) erhitzt. Die erzielten Produkte wurden zunächst auf freien und gebundenen Kalk untersucht. In Zahlentafel 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

Nach dem Analysenbefund scheint der bis 1015° C erhitzt gewesene Probekörper III keine nennenswerte Umsetzung erfahren zu haben.

Der bis 1350° C gebrannte Probekörper II hat ein Verhältnis $\frac{\text{geb. Kalk}}{\text{Kieselsäure}} = 1{,}96$, das das theoretische des Bikalziumsilikats von 1,86 nur um ein weniges übertrifft. Für das Vorhandensein dieser Verbindung spricht weiter die Tatsache des völligen Zerrieselns während des Erkaltens. Es dürfte also im wesentlichen γ-Bikalziumsilikat und im übrigen freier Kalk vorliegen.

Der bis 1680° C gebrannte Probekörper I hat ein Verhältnis $\frac{\text{geb. Kalk}}{\text{Kieselsäure}} = 2{,}68$, das dem theoretischen des Trikalziumsilikates von 2,79 sehr nahe kommt. Es ergibt sich die Frage, ob hier die Verbindung Trikalziumsilikat vorliegt, oder die nach Dyckerhoff[53]) mögliche Lösung von CaO in β-Bikalziumsilikat. Für die Annahme der Verbindung spricht das Nichtzerfallen des Probekörpers, das nach Dyckerhoff auch bei festen

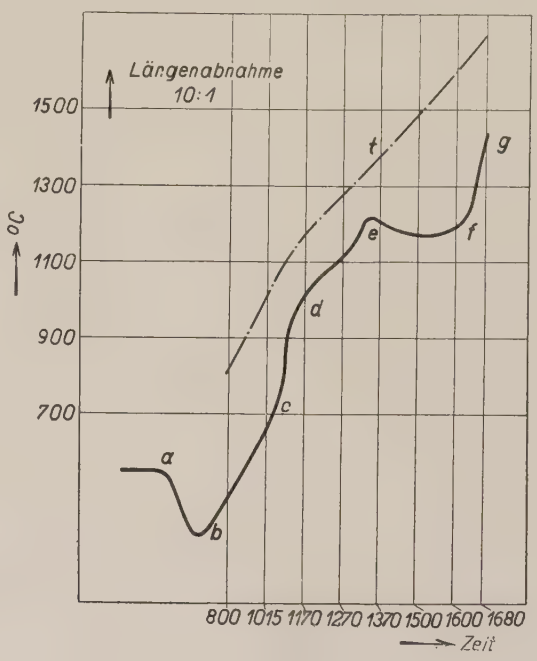


Bild 9: Kalk und Kieselsäure (Versuch I)

Lösungen von Kalk in Bikalziumsilikat — Abwesenheit weiterer Verunreinigungen vorausgesetzt — eintreten müßte, da beim Abkühlen der gelöste Kalk wieder auskristallisieren soll. Gegen die Annahme einer Verbindung spricht Dyckerhoffs Feststellung, daß die Verbindung aus den reinen Bestandteilen genügend schnell erst bei Temperaturen von 1600 bis 1800° C entsteht. In unserem Falle müßte sie sich bei wesentlich niedrigeren Temperaturen gebildet haben, da nur die Schale des Probekörpers wenige Minuten lang Temperaturen von über 1600° C ausgesetzt war, während der Kern bei der gewählten Versuchsanordnung um etwa 100° C in der Temperatur nachgehinkt ist[54]).

Das Pulver von Probekörper II unter dem Polarisationsmikroskop ergibt bei gekreuzten Nikols das Vorhandensein von sehr viel stark doppelbrechenden Kristallen. Die übergroße Mehrzahl der Kristalle zeigte einen mittleren Brechungsexponenten von 1,645, der mit dem von Dyckerhoff und Rankin bestimmten des γ-Bikalziumsilikates genau übereinstimmt. Somit ist die Bildung des Bikalziumsilikates bei Temperaturen unterhalb 1350° C bewiesen. Das bedeutet eine Bestätigung der Dyckerhoffschen Ergebnisse auf einem neuen Wege. In Anbetracht des Temperaturgefälles innerhalb des Probekörpers ergibt sich als Temperatur beginnender Reaktion etwa die von Dyckerhoff gefundene von etwa 1100° C.

Ein anderes Bild zeigte das Pulver von Probekörper I. Hier waren nur ganz vereinzelt stark doppeltbrechende Kristalle zu finden, deren Brechungsexponent sich zu 1,645 ergab; sie bestanden also gleichfalls aus γ-Bikalziumsilikat. Die Hauptmenge der Kristalle war

52) Z. f. anorg. Chem., 151. S. 129.

53) Diss. Frankfurt a. M. 1925.

54) Ein bis 1050° C gebrannter Probekörper aus Kalkstein B zeigte in der Mitte noch einen ungebrannten Kern, woraus ein Temperaturgefälle im Probekörper von über 100° folgt, da bei etwa 900° die Kohlensäure entweicht.

nur schwach doppelbrechend und hatte einen Brechungsexponenten $> 1{,}70$ und $< 1{,}72$. Nach Rankin und Dyckerhoff hat das Trikalziumsilikat einen mittleren Brechungsexponenten von 1,715, und ist schwach doppelbrechend. Damit ist auch die Bildung des Trikalziumsilikates in unserem Falle erwiesen. Es ergibt sich also, daß sich Trikalziumsilikat auch schon bei Temperaturen um 1500 ° C mit großer Geschwindigkeit bildet.

Wir sind nunmehr auch in der Lage, den Verlauf der Kurve 9 einigermaßen zu deuten: Bei a beginnt die thermische Ausdehnung von Probekörper + Kohlestempel, b läßt sich nur durch Austreibung von an der Luft aufgenommenem Wasser und Kohlensäure erklären, bei c—e findet unter starker Volumenverminderung die Umsetzung in Bikalziumsilikat statt; sie ist im wesentlichen schon beendet bei d; von e—f finden wir nur thermische Ausdehnung, sodann bis g beginnende Lösung und Bindung des dritten Moleküls CaO an das Bikalziumsilikat; sie ist bei g im wesentlichen beendet.

b) Kalk und Eisenoxydulsilikat

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: SB und SSB. Die Probekörper der Reihe SB bestanden aus 30 % Eisensilikat und einer Kalksteinmenge B, die 70 % des gebrannten Kalkes B entsprach. Das Verhältnis $\frac{\text{Kalk}}{\text{Kieselsäure}}$ beträgt bei dieser Reihe 3,54, ist also wesentlich größer als bei dem kalkreichsten, dem Trikalziumsilikat.

Die Probekörper der Reihe SSB bestanden aus 35,2 % Eisenoxydulsilikat und einer Kalksteinmenge B, die 64,8 % des gebrannten Kalkes B entsprach. Das Verhältnis $\frac{\text{Kalk}}{\text{Kieselsäure}}$ beträgt bei dieser Mischung 2,79, entspricht also genau dem des Trikalziumsilikates.

Es folgt zunächst als Beispiel Kurve SB I (Bild 10) einer Erhitzung bis 1700 ° C (die entsprechenden Kurven von SSB verliefen ähnlich).

Auch sie zeigt bei relativ stetigem Temperaturanstieg eine Reihe von ausgeprägten Unstetigkeiten, bei a, b, c usw. Auch hier waren sie bei den folgenden Kurven bei gleicher Temperatur $\pm$ 10 ° C reproduzierbar. Um sie zu deuten, wurden wieder weitere Probekörper dem Versuch unterworfen: SB II (bzw. SSB II) bis zum Punkte d, SB III (bzw. SSB III) bis zum Punkte c.

SB und SSB wurden auf freien und gebundenen Kalk untersucht, SSB außerdem auf den Eisensilikatumsatz.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, sowie die Befunde der Probekörper nach dem Versuch sind in folgender Tabelle zusammengestellt (Zahlentafel 7).

SB III und SSB III, bis 1050 bzw. 1045 ° C gebrannt, zeigen schon eine beginnende Bindung von Kalk an Kieselsäure. SSB III zeigt die entsprechende beginnende Zerlegung von Eisensilikat in FeO und Kieselsäure.

In SB II und SSB II, bis 1420 bzw. 1320 ° C gebrannt, zeigt sich die Kieselsäure schon völlig abgebunden. Es liegt Bisilikat vor, wie an dem Zerrieseln beim Erkalten ersichtlich. Darüber hinaus ist weiteres CaO entweder in Lösung gegangen, oder als Trisilikat gebunden; gegen die Annahme der Verbindung spricht a) die niedrige Bildungstemperatur, die nach den Untersuchungen von Dyckerhoff eine Bildung von Trikalziumsilikat noch nicht zuläßt, es sei denn, daß sie durch Bildung flüssiger Phasen herabgedrückt worden wäre, b) das Zerrieseln nach dem Versuch.

Das Eisensilikat ist nahezu vollkommen aufgespalten. Wäre es mit dem Kalziumsilikat eine ternäre Verbindung eingegangen — eine solche wäre an sich schon

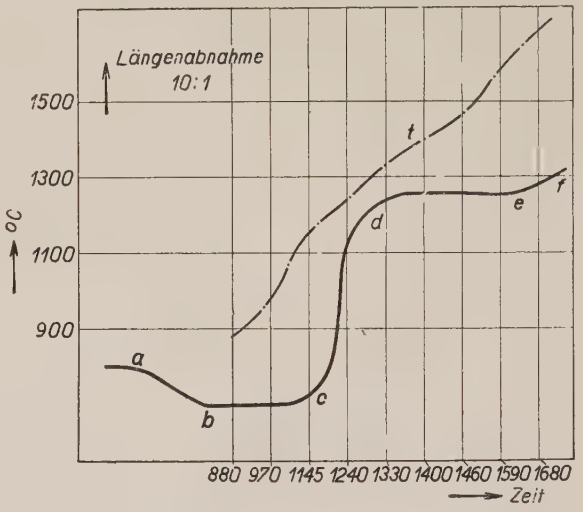


Bild 10: Kalk und Eisenoxydulsilikat (SB I)

unwahrscheinlich wegen der hohen Kalkbasizität — hätte es hinterher nicht vom Wasserstoff reduziert werden können.

SB I und SSB I, bis 1700 bzw. 1630 ° C gebrannt, zeigen schon größere Mengen von flüssigen Phasen: Die Erweichung hat begonnen. Der Kalk ist zu Trisilikat

Zahlentafel 7:
Kalk und Eisenoxydulsilikat

Reihe		SB				SSB			
Versuch		Ausgangs Mat.	I	II	III	Ausgangs Mat.	I	II	III*)
Erhitzt bis ° C		—	1700	1420	1050	—	1630	1320	1045
CaO gesamt	%	69,10**)	69,10	68,60	69,05	64,06**)	64,06	64,06	64,06
CaO frei	%	69,10	13,43	20,70	51,90	64,06	2,52	9,45	54,60
CaO geb.	%	—	55,67	47,90	17,15	—	61,54	54,61	9,46
SiO_2	%	19,52	19,94	19,90	19,50	22,74	22,74	22,74	22,74
geb. CaO / SiO_2		0	2,79	2,40	0,88	0	2,71	2,40	0,42
Fe ges.	%	6,66	?	?	?	8,03	7,38	8,30	7,30
Fe a. Oxyd	%	?	?	?	?	0,34	6,08	7,17	1,48
Fe a. Silikat	%	?	?	?	?	7,69	1,30	1,13	5,82

*) Eine halbe Stunde lang auf 1025—1040° C erhitzt.
**) Gebunden an CO_2.

Befunde der Probekörper nach dem Versuch:

SB: Probekörper I: Leicht bauchig gedrückt, etwas erweicht, sehr fest, nicht zerrieselt.
" II: Nicht erweicht, während des Erkaltens weitgehend zerrieselt.
" III: Leicht geschwunden, nicht erweicht, nicht zerrieselt.
SSB: " I: Stark bauchig gedrückt, erweicht, sehr fest, nicht zerrieselt.
" II: Nicht erweicht, während des Erkaltens völlig zerrieselt.
" III: Nicht erweicht, leicht geschwunden, nicht zerrieselt.

abgebunden; darüber hinaus vorhandene Mengen CaO liegen frei vor.

Das Eisensilikat ist wieder fast völlig aufgespalten. Merkwürdigerweise ist der Prozentsatz an gebundenem Eisen etwas höher als beim vorigen Versuch (SB II bzw. SSB II); möglich erscheint eine teilweise Höheroxydation von Eisen und anderweitige Bindung (etwa als Ferrit).

Es erwies sich leider als unmöglich, die entstandenen Reaktionsprodukte kristallographisch zu identifizieren, da zuviel verschiedenartige Kristalle gleichzeitig vorlagen.

Die Unstetigkeit in der Kurve ist damit geklärt: Bei a die beginnende thermische Ausdehnung, ab b Austreibung der Kohlensäure unter schwacher Volumenverminderung, ab c Bindung des Kalkes an Kieselsäure unter starker Volumenverminderung, ab d Lösung des überschüssigen Kalkes, beginnende Bildung von Trikalziumsilikat, ab e beginnende Erweichung.

Berücksichtigt man wieder das Temperaturgefälle innerhalb des Probekörpers, so ergibt sich, daß die Bindung der Kieselsäure an Kalk in Gegenwart von Eisenoxyd bzw. Eisenoxydulsilikat schon unterhalb von 1000° C merkliche Werte annimmt, auch, wenn das Eisenoxydulsilikat erst aufgespalten werden muß. Bei etwa 1200° C ist die Bindung bereits vollständig. Genauere Werte zu ermitteln, gestattet aber die Methode nicht, denn a) ist eine exakte Temperaturmessung im Innern des Probekörpers nicht möglich, b) verwischen sich die Knickpunkte der Kurve infolge des Auftretens flüssiger Phasen; für angenäherte Bestimmungen jedoch liefert sie brauchbare Ergebnisse.

2. Versuche mit stufenweiser Erhitzung von Gemengen aus Kalk und Eisenoxydulsilikat

Wegen dieser in ihrer Natur liegenden Unzulänglichkeiten der vorigen Methode wurde ein anderes Verfahren gewählt zur Klärung der Frage des Beginns und Umfanges der fraglichen Reaktionen. Wenn die Möglichkeit bestand, die erfolgten Umsetzungen nachträglich genau zu bestimmen, so hatte man in einer stufenweisen Erhitzung der Gemenge auf 900° C, 1000° C usw. einen Weg zur exakten Feststellung des Beginns und Umfangs der Reaktionen. So wurden denn auch in dieser Richtung Untersuchungen angestellt, die sich weiter auf Feststellungen des Einflusses eines Flußspatzusatzes auf Beginn und Umfang der Reaktionen erstreckten.

Herstellung der Probekörper

Als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchungen standen die auf S. 10 unter c und d angegebenen Materialien zur Verfügung, weiterhin Flußspat, chemisch rein (von Basse, Breslau). Die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Materialien wurden im angegebenen Mengenverhältnis in einer Achatreibschale sorgfältig verrieben. Da — wie aus der Theorie solcher Umsetzungen hervorgeht — die Lagerungsdichte solcher Pulver auf den Umfang der Reaktionen von wesentlichem Einfluß sein dürfte, wurden die Mischungen in jedem Falle zu 2,5 g schweren Pastillen von 15 mm ∅ unter 1000 Atmosphären Druck gepreßt, und dann einzeln dem Versuch unterzogen.

Ausführung der Versuche

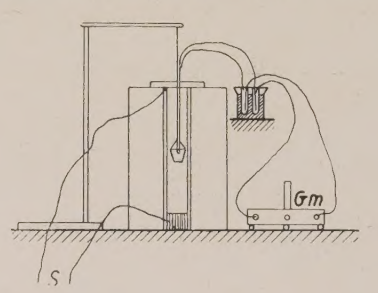
Die Pastillen wurden in einem kleinen Platineimer erhitzt. Dieser hing frei an einem Platindraht im Innern des Heizrohres eines Nickelin-Drahtofens. Die Pastillen wurden in jedem Falle eine Stunde lang auf der beim Versuch angegebenen Temperatur gehalten. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelement; die Lötstelle befand sich innerhalb des Eimerchens unmittelbar über der Pastille, durch ein Quarzrohr geschützt. Die Versuchsanordnung geht aus Bild 11 hervor.

Untersuchung der Reaktionsprodukte

In jedem Falle wurden die Pastillen nach dem Erkalten im Exsikkator in der Achatreibschale fein gemahlen, trocken aufbewahrt und nach den auf S. 10 unter a) und c) genannten Methoden untersucht.

a) Versuche ohne besonderen Flußmittelzusatz

Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt: Kalkstein A mit Eisenoxydulsilikat (SSA), Kalkstein B mit Eisenoxydulsilikat (SSB), Kalkstein D mit Eisenoxydulsilikat (SSD). Die Wahl der Kalksorten wurde nach dem Gesichtspunkt einer möglichst großen Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung getroffen. In einem wurden die Reihen gleichgehalten: in dem Verhältnis: $\frac{\text{Kalk}}{\text{Kieselsäure}}$; es betrug in allen drei Fällen 2,79, war also gleich dem des Trikalziumsilikates.



Gm: Galvanometer, S: Stromzuführung
Bild 11: Versuchsanordnung zur Erhitzung von Gemengen von Kalk und Eisensilikat

Das Mischungsverhältnis, das sich aus dieser Forderung ergab, sowie die berechnete chemische Zusammensetzung sind in Zahlentafel 8 zusammengestellt.

Zahlentafel 8:
Kalk und Eisenoxydulsilikat

Reihe		SSA	SSB	SSD	
Eisensilikat . .	g	2,773	3,12	2,153	Mischungs-
Kalkstein . . .	g	10,0 A	10,0 B	10,0 D	verhältnis
CaO gesamt . .	%	62,80	63,61	65,44	
SiO_2	%	22,46	23,09	23,45	
Al_2O_3	%	3,85	2,75	2,49	Analyse
MgO	%	0,23	—	—	
Fe gesamt . . .	%	8,09	8,11	6,61	

In der nun folgenden Zusammenstellung (Zahlentafel 9) sind die Befunde der Pastillen nach dem Versuch sowie die Ergebnisse der Untersuchungen verzeichnet. Neben den Prozentsätzen CaO und Fe, bezogen auf die Gesamtmenge Substanz, finden sich die Prozentsätze von CaO und Fe, bezogen auf die Gesamt-

menge CaO bzw. Gesamtmenge Fe. Diese Werte wurden bei Aufstellung der Kurven Bild 12 und 13 verwandt.

In den Kurven sind schon die Ergebnisse der weiter unten beschriebenen Versuche der Reihe mit Flußspatzusatz (SSBF) mit aufgenommen.

Alle drei Versuchsreihen zeigen, von geringen Temperaturverschiebungen abgesehen, mit Bezug auf

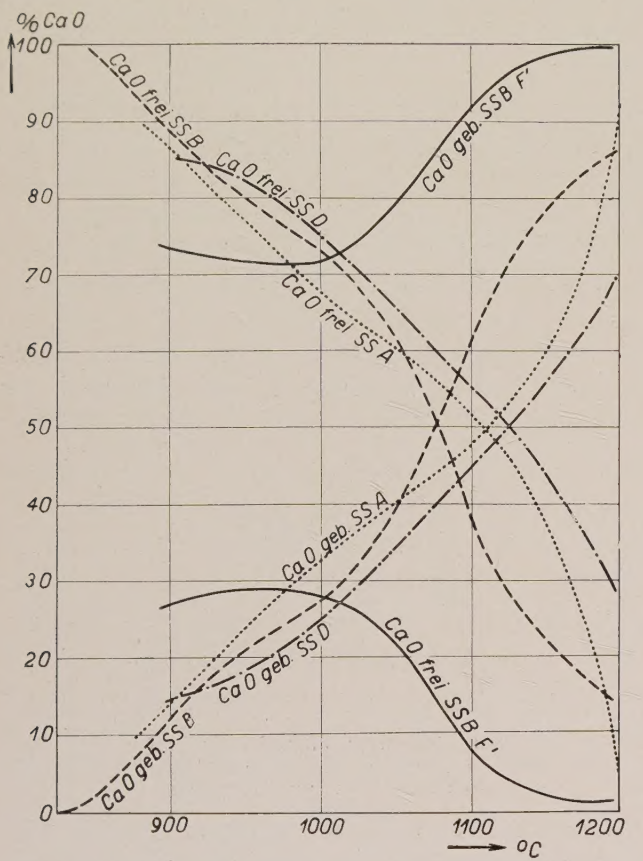


Bild 12: Bindung des Ca O in Abhängigkeit von der Temperatur

die Bindung der Kieselsäure aus dem Eisenoxydulsilikat an Kalk das gleiche Bild: Die Bindung beginnt bei etwa 850 ° C, wird bei 900 ° schon deutlich und ist nach einstündigem Erhitzen auf 1200 ° C so gut wie quantitativ. Es hat sich Bikalziumsilikat gebildet, wie das Zerrieseln der bis 1200 ° C gebrannten Pastillen zeigt. Da aber andererseits nach dem Brennen auf 1200 ° C mehr Kalk gebunden erscheint, als dem Bikalziumsilikat entspricht (Verhältnis $\frac{\text{„geb. Kalk“}}{\text{Kieselsäure}}$ im höchsten Falle = 2,67 gegenüber 1,86 beim Bikalziumsilikat), wäre man geneigt, auf das Vorhandensein von Trikalziumsilikat zu schließen, wenn nicht das Zerrieseln der Pastillen beim Erkalten bewiese, daß tatsächlich in der Hauptsache Bikalziumsilikat vorliegt, während der überschüssige Kalk sich in fester Lösung befinden muß.

Es muß somit als erwiesen betrachtet werden, daß bei der Kalkbestimmungsmethode nach Emley[55]) das Glyzerin Kalk, der sich in fester Lösung befindet, nicht angreift, sich ihm gegenüber also verhält wie gegenüber gebundenem Kalk.

Ganz entsprechend verhält sich das Eisenoxydulsilikat. Nach einstündigem Erhitzen auf 1200 ° C in Gegenwart von Kalküberschuß ist es nahezu quantitativ

55) Transact. Am. Cer. Soc. 17 (1915), S. 720.

in freies FeO und Kieselsäure gespalten, die sich an Kalk gebunden hat. Auch schon bei 1100 ° C ist diese Umsetzung schon zu ¾ erfolgt, so daß es nur als eine Frage der Zeit erscheint, auch schon bei 1100 ° C diesen Vorgang quantitativ verlaufen zu lassen. Eigenartig erscheint das Verhalten der nur niedrig gebrannten (bei 850 und 900 ° C) Pastillen. Hier ist scheinbar eine stärkere Spaltung des Eisensilikates aufgetreten als bei

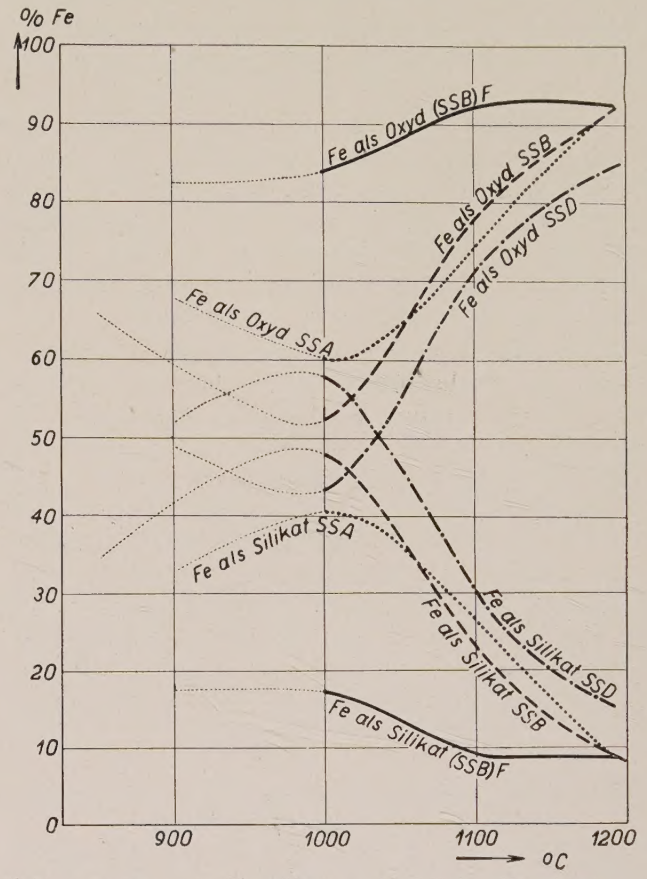


Bild 13: Spaltung von Eisensilikat durch Kalk in Abhängigkeit von der Temperatur

1000 ° C; jedoch liegt bei diesen Temperaturen eine entsprechende Bindung des Kalkes noch gar nicht vor, wie die Kalkkurve (Bild 12) zeigt. Es liegt nahe, diese Spaltung des Eisenoxydulsilikates als eine sekundäre Erscheinung aufzufassen, die nicht durch eine Bindung des Kalkes an Kieselsäure hervorgerufen ist, sondern nachträglich, etwa beim Trennen des Silikat- und Oxydeisens erfolgt ist. Beim Eingeben des nur niedrig gebrannten, darum in der Kälte äußerst reaktionsfähigen Kalkes in die kaliumbisulfathaltige Silbersulfatlösung erfolgt eine starke lokale Erwärmung; unter dem Einfluß dieser Erwärmung könnte das beigemengte Oxydulsilikat von der sauren Lösung angegriffen werden. Ein Versuch bestätigte diese Vermutung: Einem bei 870 ° C für sich allein gebrannten Kalk B wurde im Mischungsverhältnis SSB Eisenoxydulsilikat beigemengt. Eine Einwage von 0,3 g dieser Mischung wurde in die Silberlösung gegeben: Es gingen 68,3 % des gesamten Eisens in Lösung und nur 31,7 % blieben ungelöst. Der gleiche Versuch mit bei 1000 ° C gebranntem Kalkstein wiederholt, zeigte nur 9,2 % lösliches (abgespaltetes) Eisen, und 90,8 % unangegriffenes (als Silikat vorliegendes) Eisen. Somit ergibt sich, daß die Kurven der Eisenoxydulsilikatspaltung unterhalb von 1000 ° C unzuverlässig sind; für die Deutung der Reaktionen in

Zahlentafel 9: Kalk und Eisenoxydulsilikat

Erhitzt bis ° C		Ausgangsmaterial			850	900			1000			1100			1200		
		SSA	SSB	SSD	SSB	SSA	SSB	SSD	SSA	SSB	SSD	SSA	SSB	SSD	SSA	SSB	SSD
CaO frei . .	% d.Gesamtmenge	62,80*)	63,61*)	65,44*)	62,70	54,20	56,00	55,95	42,60	46,80	49,25	33,20	24,10	36,50	2,77	8,80	18,45
	% d.Gesamt-CaO	100	100	100	98,6	86,3	88,00	85,50	67,80	73,60	75,30	52,80	37,90	55,80	4,41	13,80	28,20
CaO geb. . .	% d.Gesamtmenge	—	—	—	0,91	8,60	7,61	9,49	20,20	16,81	16,19	29,60	39,51	28,94	60,03	54,81	46,99
	% d.Gesamt-CaO	—	—	—	1,40	13,70	12,00	14,50	32,20	26,40	24,70	47,20	62,10	44,20	95,59	86,20	71,80
CaO ges. . .	% d.Gesamtmenge	62,80	63,61	65,44	63,61	62,86	63,61	65,44	62,80	63,61	65,44	62,80	63,61	65,44	62,80	63,61	65,44
	% d.Gesamt-CaO	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe a. Oxyd .	% d.Gesamtmenge	0,30	0,30	0,24	5,33	5,55	4,85	3,22	4,98	4,33	2,88	6,40	6,54	4,80	8,05	7,85	5,78
	% d.Gesamt-Fe	3,70	3,70	3,70	65,40	67,70	58,60	48,70	59,80	51,70	42,30	73,80	77,30	70,30	93,00	92,20	84,60
Fe a. Silik. .	% d.Gesamtmenge	7,72	7,74	6,31	2,82	2,66	3,43	3,40	3,36	4,05	3,92	2,28	1,92	2,03	0,60	0,60	1,07
	% d.Gesamt-Fe	96,30	96,30	96,30	34,60	32,30	41,40	51,30	40,20	48,30	57,70	26,20	22,70	29,70	7,00	7,80	15,40
Fe gesamt .	% d.Gesamtmenge	8,02	8,04	6,55	8,15	8,21	8,28	6,62	8,34	8,38	6,80	8,68	8,46	6,83	8,65	8,62	6,94
	% d.Gesamt-Fe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SiO_2 %	22,46	23,09	23,45	23,09	22,46	23,09	23,45	22,46	23,09	23,45	22,46	23,09	23,45	22,46	23,09	23,45
	$\frac{\text{geb. CaO}}{SiO_2}$	—	—	—	0,04	0,38	0,33	0,40	0,90	0,73	0,69	1,32	1,71	1,23	2,67	2,37	2,00

*) Gebunden als Karbonat.

Befunde der Probekörper nach dem Versuch:

Probekörper SSB (850° C): Weißgrau, braun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSA (900° C): Hellgrau-braun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSB (900° C): Weißbraun, nicht zerrieselt.
„ SSD (900° C): Hellgrau-braun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSA (1000° C): Hellbraun, mürbe, nicht zerrieselt.
Probekörper SSB (1000° C): Braungrau, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSD (1000° C): Hellbraun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSA (1100° C): Braun, sehr mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSB (1100° C): Dunkelbraun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSB (1100° C): Braun, mürbe, nicht zerrieselt.
„ SSA (1200° C): Grau, völlig zerrieselt.
„ SSB (1200° C): Braungrau, völlig zerrieselt.
„ SSD (1200° C): Graubraun, teilweise zerrieselt.

diesem Temperaturgebiet sind wir also lediglich auf die Kalkkurven angewiesen.

Wir kommen nunmehr zum Einfluß der verschiedenen Beimengungen der Mischungen auf den Verlauf der Reaktion.

Von ausgeprägtem Einfluß zeigt sich verschieden hoher Eisengehalt. Übereinstimmend zeigen Kalk- und Eisensilikatkurven, daß sich SSA und SSB, die nahezu gleichen Eisengehalt aufweisen, auch gleichförmig in Bezug auf Anfang, Umfang und Ende der Reaktion verhalten. Deutlich dagegen tritt der im Falle SSD wesentlich niedrigere Eisengehalt hervor: Die Reaktion beginnt später, und ist auch bei der angewandten Höchsttemperatur viel weniger weit fortgeschritten als bei den anderen Mischungen mit höherem Eisengehalt. Es ist zu vermuten, daß im Falle SSA und SSB der frühere Reaktionsbeginn, die größere Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die größere Vollständigkeit des Umsatzes bei gleichlanger Erhitzung, auf die in diesen Fällen größeren Mengen flüssiger Phase zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird noch erhärtet durch die Ergebnisse der folgenden Versuchsreihe.

Die Tonerdegehalte der Mischungen weisen nur geringe Unterschiede auf; ein auf sie zurückzuführender Einfluß auf den Reaktionsverlauf läßt sich nicht nachweisen, und es muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, eine Abhängigkeit zwischen Tonerdegehalt und Reaktionsverlauf aufzudecken.

b) Versuche mit künstlichem Flußspatzusatz

Es wurde eine Versuchsreihe SSBF durchgeführt; die Pastillen bestanden aus der Mischung SSB, der vorher noch 5 % chemisch reiner Flußspat beigemengt war. Die berechnete Zusammensetzung der Mischung war folgende:

CaO 63,98 %; SiO_2 21,97 %; Al_2O_3 2,62 %;
MgO 0,00 %; F 2,29 %; Fe ges. 8,04 %.

Die in gleicher Weise wie vorher erzielten Ergebnisse gehen aus Zahlentafel 10 hervor; die Werte wurden gleichfalls in die Kurvenbilder 12 und 13 eingetragen.

Die Ergebnisse sind folgende:

Schon nach dem Brennen auf 900° C haben wir ein Verhältnis $\frac{\text{gebundenes CaO}}{\text{Kieselsäure}} = 2{,}14$, welches das des Bikalziumsilikates (1,86) weitaus übersteigt; beim Brennen auf 1200° C hat es bis zu 2,78 zugenommen: hier erscheint also der gesamte Kalk als „gebunden". Doch kann es sich auch hier wieder lediglich um Bikalziumsilikat und gelöstes CaO handeln, da die Pastille völlig zerrieselt war. Unsere Behauptung bezüglich der Unangreiflichkeit des gelösten CaO durch Glyzerin bestätigt sich also aufs neue.

Die Eisensilikatkurven (Bild 13) zeigen gleichfalls fast völlige Spaltung, schon bei Temperaturen von 900° C an: In diesem Falle haben wir keinen Grund, der Spaltung trotz der niedrigen Temperatur zu mißtrauen, da ihr hier die Tatsache des bei gleicher Temperatur bereits gebundenen Kalkes gegenübersteht.

Allgemein bewirkt also ein Flußmittelzusatz:

a) früheren Beginn der Reaktion,

b) schnelleren Reaktionsverlauf und somit Vollständigkeit des Umsatzes schon nach kürzerer Zeit, schon bei niedrigeren Temperaturen.

Zahlentafel 10: Reihe SSBF

Versuch		Ausg. Mat.	I	II	III	IV
Erhitzt bis ° C		—	900	1000	1100	1200
CaO frei	% d.Gesamtmenge	60,60 *)	17,00	18,20	4,58	0,60
	%d.Gesamt-CaO	94,80 *)	26,60	28,40	7,20	0,80
CaO geb.	% d.Gesamtmenge	3,38**)	46,98	45,78	59,40	63,38
	% d.Gesamt-CaO	5,20**)	73,40	71,60	92,80	99,20
CaO gesamt	% d.Gesamtmenge	63,98	63,98	63,98	63,98	63,98
	% d.Gesamt-CaO	1000	100	100	100	100
Fe a. Oxyd	% d.Gesamtmenge	0,29	6,95	6,85	7,44	7,44
	% d.Gesamt-Fe	3,70	82,40	83,50	91,90	91,30
Fe a. Silikat	% d.Gesamtmenge	7,43	1,48	1,35	0,66	0,71
	% d.Gesamt-Fe	96,30	17,60	16,50	8,10	8,70
Fe gesamt	% d.Gesamtmenge	7,72	8,43	8,20	8,10	8,18
	% d.Gesamt-Fe	100	100	100	100	100
	SiO_2 %	21,97	21,97	21,97	21,97	21,97
	$\frac{\text{geb. CaO}}{SiO_2}$	0	2,14	2,09	2,70	2,78

*) Gebunden als Karbonat.
**) Gebunden als Fluorit.

Befunde der Probekörper nach dem Versuch:

Probekörper I: Fest, braungrau, nicht zerrieselt.
„ II: Mürbe, braungrau, nicht zerrieselt.
„ III: Weitgehend zerrieselt, dunkelgrau.
„ IV: Völlig zerrieselt, schwarzgrau.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Als zusammengefaßtes Ergebnis der Untersuchungen ergibt sich folgendes:

1. Beim Erhitzen von Kalkstein über den Punkt der Kohlensäuredissoziation hinaus zeigt Kalkstein eine Schwindung unter gleichzeitiger Verfestigung (Sinterung). Sie ist zurückzuführen:

a) bei reinen Kalken lediglich auf zwischenkristallin wirkende Gitterkräfte,

b) bei Beimengungen enthaltenden natürlichen Kalken außerdem auf Bildung flüssiger Phasen, die beim Erstarren eine Verkittung der festen Kalkkörner bewirken.

Ein Maximum an Schwindung zeigen natürliche Kalke bei Temperaturen zwischen 1200 und 1400° C.

2. Durch Beimengungen wird der Schmelzpunkt eines Kalkes gedrückt. Dieses ist so zu verstehen: überschreitet man beim Erhitzen den eutektischen Punkt des Gemisches, so beginnt eine flüssige Phase sich zu bilden. Ihre Menge nimmt zu mit zunehmender Temperatur. Ist der Anteil der flüssigen Phase so groß geworden, daß die in ihr eingebetteten festen Kalkkörner mit ihr zusammen eine teigige Masse bilden, die unter einem auf sie ausgeübten Druck ausweicht, so ist der „Erweichungspunkt" erreicht. Mit zunehmender Temperatur löst sich mehr und mehr CaO in der flüssigen Phase, so daß endlich die ganze Masse flüssig wird bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des reinen CaO.

3. Eine Reihe von natürlichen Kalksteinen, wie sie in hüttenmännischen Prozessen Verwendung finden, wurde auf ihren Erweichungspunkt untersucht. Er lag bei sämtlichen untersuchten Kalksorten oberhalb von 1600° C, so daß eine Erweichung als Voraussetzung für den Reaktionsbeginn bzw. genügend schnellem Reaktionsverlauf in hüttenmännischen Prozessen nicht in Frage kommen kann.

4. Es wurde der Einfluß von Flußspat auf den Erweichungspunkt untersucht mit folgendem Ergebnis: Schon bei relativ niedrigen Temperaturen bildet Flußspat mit Kalk und seinen Beimengen flüssige Phasen. Der Erweichungspunkt wird dadurch gedrückt. Schon relativ geringe Flußspatmengen (bis zu 3 %) erniedrigen den Erweichungspunkt stark; wachsende Flußspatzusätze drücken ihn weiter, aber nicht mehr in gleichem Maße.

5. Mit Hilfe der Beobachtung von Volumenänderungen an Mischungen von CaO und Kieselsäure mit zunehmender Temperatur wurde der Beginn und Verlauf von Reaktionen in fester Phase verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden optisch-kristallographisch und durch Bestimmung des freien und gebundenen Kalkes mit Hilfe der Glyzerinmethode identifiziert. Es ergab sich eine Bestätigung der schon von anderen Forschern auf teilweise anderen Wegen gewonnenen Ergebnisse: daß schon unterhalb von 1100° C die Reaktion unter Bildung von Bikalziumsilikat einsetzt; darüber hinaus vorhandener Kalk wird ab 1500° C schnell zu Trikalziumsilikat gebunden.

6. Mischungen von Kalk und Eisenoxydulsilikat wurden auf dem gleichen Wege, sowie mittels stufenweise abgebrochener Erhitzung unter jedesmaliger Untersuchung der Reaktionsprodukte auf Beginn und Umfang der Reaktion untersucht. Außer durch die Bestimmung des freien und gebundenen Kalkes wurde die Spaltung des Eisenoxydulsilikates mittels einer Methode zur Trennung von als Silikat und Oxyd vorliegendem Eisen verfolgt. Es ergab sich, daß schon bei Temperaturen unterhalb von 1200° C nach einer Stunde die Verdrängung des FeO aus der Silikatbindung so gut wie vollständig verlaufen ist.

7. Diese Reaktion verläuft um so schneller vollständig, je mehr flüssige Phase vorhanden ist; ein Flußspatzusatz bewirkt aus diesem Grunde schon sehr früh und schnell — bei etwa 900° C — vollständigen Umsatz.

8. Das Eintreten des Kalkes in das bei metallurgischen Schlacken vorliegende Stoffsystem kann zunächst durch Umsetzungen in fester Phase erfolgen, wie die Reaktionen zwischen Kalk und Kieselsäure zeigen. Der Umsatz wird aber wesentlich beschleunigt, wenn dabei flüssige Phasen auftreten. Dies zeigen die Versuchsreihen Kalk—Eisenoxydulsilikat, besonders die unter Flußspatzusatz durchgeführte. Die hier in Versuchsreihen durchgeführten Reaktionen Kalk—Kieselsäure und Kalk—Eisenoxydulsilikat sind natürlich nur ein kleiner Bruchteil der Reaktionen des Kalkes im hüttenmännischen Prozeß überhaupt, doch werden die übrigen Umsetzungen des Kalkes keine Unterschiede grundsätzlicher Natur gegenüber diesen aufweisen.

9. Bezüglich der Bestimmung freien Kalkes mit Hilfe von Glyzerin ergab sich, daß in fester Lösung befindliches CaO nicht angegriffen wird, sich also wie gebundenes und nicht wie freies CaO dem Glyzerin gegenüber verhält.

W. Büxenstein, Berlin